



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08B 37/00, 15/05, 31/00, 37/14, C07F 7/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/21892 (43) Date de publication internationale: 6 mai 1999 (06.05.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02288 (22) Date de dépôt international: 26 octobre 1998 (26.10.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/13661 27 octobre 1997 (27.10.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA ACETOW [DE/DE]; Engesserstrasse 8, Postfach 1320, D-79108 Freiburg im Breisgau (DE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ALLANDRIEU, Christian [FR/FR]; 8, avenue Salvador Allende, F-69100 Villeurbanne (FR). GAMBUT, Lucile [FR/FR]; 71, rue Ney, F-69006 Lyon (FR). KARRER, Philippe [FR/FR]; 19, rue Henri Dunant, F-68200 Mulhouse-Bourtzwiller (FR). KARSTENS, Ties [DE/DE]; Schwimmbad Strasse 23, D-79268 Boetzingen (DE). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). STEIN, Armin [DE/DE]; Klostermattenstrasse 6a, D-79341 Kenzingen (DE). (74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR SilyLATING CARBOHYDRATES (54) Titre: PROCEDE DE SilyLATION D'HYDRATES DE CARBONE (57) Abstract <p>The invention concerns a method for silylating carbohydrates, such as polysaccharides for example, using economical silylation agents, which consists in reacting a carbohydrate compound with a silylation agent such as alkoxypolysilane or alkoxypolysiloxane. The method enables to obtain silylated carbohydrates and in particular silylated cellulose useful as raw materials for making other cellulose derivatives or for making such articles as regenerated cellulose films, fibres, yarns. Said silylated cellulose is also used as additive in different applications such as cosmetic composition, additives for petroleum products.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé de silylation d'hydrates de carbone par des agents de silylation économiques. A cet effet, la présente invention propose un procédé de silylation d'hydrates de carbone tels que par exemple les polysaccharides consistant à faire réagir un composé d'hydrate de carbone avec un agent de silylation du type alkoxypolysilane ou alkoxypolysiloxane. Le procédé permet d'obtenir des hydrates de carbone silylés et notamment des celluloses silylées utiles comme matières premières pour la fabrication d'autres dérivés de celluloses ou pour la fabrication d'articles tels que films, fibres, fils en cellulose régénérée. La cellulose silylée de l'invention est également utilisée comme additif dans différentes applications telles que les compositions cosmétiques, les additifs pour produits pétroliers.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE SILYLATION D'HYDRATES DE CARBONE

L'invention concerne un procédé de silylation d'hydrates de carbone par des agents de silylation économiques.

Depuis très longtemps on a essayé de modifier les hydrates de carbone par greffage sur les fonctions hydroxyles de différents radicaux organiques et plus particulièrement des radicaux comprenant au moins un atome de silicium.

Ainsi, ce greffage est réalisé par une réaction de silylation consistant en une fixation de groupes trialkylsilanes sur les fonctions hydroxyles du motif anhydroglucose avec formation de liaison Si-O-. Cette transformation permet de modifier les propriétés physiques et chimiques des hydrates de carbone, tels que la cellulose, les polysaccharides d'origine naturelle par exemple. Les hydrates de carbone ainsi modifiés peuvent être utilisés dans de nombreuses applications telles que la formation de films, revêtements, membranes, ou comme additifs épaississants ou gélifiants dans des produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques. Dans le cas particulier de la cellulose, la cellulose silylée peut être utilisée pour réaliser des fils ou filaments par filage en milieu fondu ou en solution et régénération de la cellulose comme cela est décrit dans J. Appl. Polym. Sci. 26, 3827 et suivantes (1981).

Pour obtenir des dérivés silylés des hydrates de carbone, le chlorotriméthylsilane a été proposé comme agent de silylation [J. Am. Chem. Soc 70, 1919 (1948)].

Cet agent est utilisé en solution dans la pyridine pour transformer la cellulose en triméthylsilylcellulose.

Dans ce document, la réaction de silylation est réalisée en milieu hétérogène par action d'une solution de chlorotriméthylsilane dans la pyridine sur de la cellulose (linters de coton) ou de l'acétate de cellulose. Le degré de substitution des groupes hydroxyles par les dérivés triméthylsilylés est au maximum de 2,75.

Il a également été proposé comme agent de silylation le bis(triméthylsilyl)-acétamide en solution dans la N-méthylpyrrolidone et du xylène [J. Polym. Sci. Part. A-1, 7, 1947 (1969)]. Toutefois, le traitement de la triméthylsilylcellulose obtenue par l'eau bouillante ne permet de séparer par hydrolyse que 50 % des groupes triméthylsilyles.

Dans les articles Ind. Eng. Chem. 45, 2542 (1953) et Makromol. Chem. 21, 59 (1956) on a décrit la silylation d'autres hydrates de carbone tels que l'amidon, le glucose, la pectine par différents agents de silylation tels que les alkyl-arylchlorosilanes.

Enfin, pour éviter la formation de sous-produits tels que l'acide chlorhydrique qui sont présents dans les réactions de silylation avec les alkyl-arylchlorosilanes il a été proposé d'utiliser comme agent de silylation l'hexaméthylidisilazane [Carbohydr. Res. 31, 407 (1973) ; "Die Stärke" 25, 429 (1973)]. Des dérivés triméthylsilylés de l'amidon, de l'amylase, de l'amylopectine, du glycogène de la chitine, des dextrans, de la pectine et

de la cellulose ont été obtenus en réalisant la réaction dans des solvants fortement polaires tels que la pyridine, le diméthylformamide.

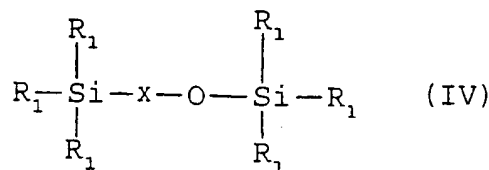
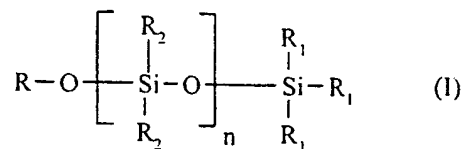
Le dérivé silylé d'hydrates de carbone est récupéré par précipitation provoquée par l'addition du milieu réactionnel dans de l'acétone anhydre. Il a également été proposé de réaliser la silylation avec le triméthylchlorosilane en utilisant comme milieu réactionnel de l'ammoniaque ou de l'ammoniac liquide pour éviter les solvants tels que la pyridine ou le diméthylformamide qui posent des problèmes économiques et toxicologiques. Toutefois, ces procédés conduisent à la production de sous-produits insolubles comme le chlorure d'ammonium, qui rend difficile l'isolement et la purification de la cellulose silylée.

Le brevet US 4 390 692 décrit un procédé de préparation d'esters de triméthylsilylcellulose au moyen d'hexaméthylsilazane permettant de réduire la quantité de solvant utilisée par rapport à la quantité de cellulose à traiter. La silylation est conduite en présence de solvants aprotiques fortement polaires tels que l'acétamide, le N,N-diméthylformamide, et en présence d'un halogénure d'ammonium.

Les procédés connus de l'art antérieur utilisent des agents de silylation soit générant des sous-produits halogénés, soit comme l'hexaméthylsilazane d'une accessibilité difficile.

Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de silylation d'hydrates de carbone par un agent de silylation accessible et économiquement intéressant. En outre, dans le cas de fabrication de cellulose régénérée, l'agent de silylation peut être aisément récupéré et recyclé après l'étape de régénération de la cellulose ou plus généralement de l'hydrate de carbone.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de silylation d'hydrates de carbone tels que par exemple les polysaccharides consistant à faire réagir un composé d'hydrate de carbone avec un agent de silylation de formules générales suivantes :



dans lesquelles :

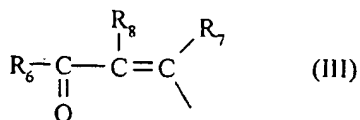
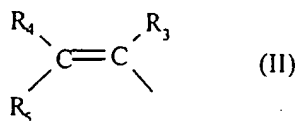
n est compris entre 0 et 20 (bornes incluses)

R₁ qui peuvent être identiques ou différents représentent des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou aromatiques

R_2 qui peuvent être identiques ou différents représentent des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou aromatiques

R représente un radical alkyle, aralkyle, aryle, alkylaryle, des radicaux de formule générale suivante :

5

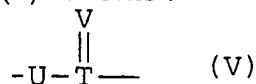


dans lesquelles :

10 R_3, R_4, R_5, R_7 et R_8 qui peuvent être identiques ou différents représentent l'atome hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone

R_6 représente un groupe alkoxy ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente un radical de formule(V) suivante :



15 Dans laquelle :

- U représente un atome de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre,
- T représente un atome de carbone, d'azote, de soufre ou de phosphore,
- V représente un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et
- T est différent de U et de V.

20 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le composé d'hydrate de carbone est choisi dans le groupe comprenant les saccharides, les oligo ou polysaccharides tels que par exemple le saccharose, l'amidon, la cellulose, la gomme guar, des dérivés de ces polysaccharides tels que, par exemple des polysaccharides dont une partie des groupes hydroxyles sont substitués par des groupements organiques

25 comme des esters de cellulose avec un degré de substitution (DS) faible (inférieure à 1), ou des polysaccharides dont la réactivité a été améliorée par un traitement préalable tel qu'une activation par de l'ammoniac sous pression et détente ou explosion du milieu.

30 Par degré de substitution DS, il faut comprendre le nombre moyen de groupes hydroxyles substitués par unité d'anhydroglucose. Comme chaque unité d'anhydroglucose comprend trois groupes hydroxyles accessibles, le degré de substitution DS maximal est égal à 3.

Ainsi, le procédé de l'invention permet de silyler des polysaccharides d'origine naturelle telles que les celluloses d'origine végétale (bois, coton ...) ou animale. Le procédé de l'invention peut s'appliquer notamment à des celluloses de degré de polymérisation très variable, pouvant être compris entre 100 et 5000, par exemple.

5 Dans un mode de réalisation préférentiel, le procédé s'applique particulièrement à la silylation de polysaccharides notamment de cellulose, activés par traitement sous pression avec de l'ammoniac puis explosion du polysaccharide imprégné d'ammoniac selon le procédé décrit dans la demande de brevet WO 96/01274 ou par détente de l'atmosphère d'ammoniac tel que décrit dans la demande de brevet DE 19 51 10 61.

10 Avantageusement, un composé d'intercalation ou d'inclusion entre les fibres ou chaînes de polysaccharide peut être ajouté pendant la phase d'activation par l'ammoniac. Ainsi, ce composé ajouté avec l'ammoniac, de préférence solubilisé ou dispersé dans l'ammoniac liquide est réparti uniformément dans la structure cellulosique pendant l'étape de détente ou d'explosion et maintient les chaînes de polysaccharide
15 écartées les unes des autres. La présence de ce composé d'intercalation rend plus accessibles les groupes hydroxyles du polysaccharide.

On peut citer à titre d'exemple comme composés d'intercalation les alcools primaires, les alcools secondaires, les phénols, les éthers, les acétals, les cétones, les β -cétoesters, les amides, les sulfamides, les esters, les dérivés de l'urée, les acides
20 aminés, les stéroïdes, les mono-, di- ou oligosaccharide et/ou un composé aromatique comprenant un hétéroatome. Le composé préféré de l'invention est le carbonate d'éthylène.

Le procédé de l'invention s'applique encore plus particulièrement à des polysaccharides, plus avantageusement à des celluloses, partiellement substitués par
25 des groupements organiques et plus préférentiellement à des esters ou éthers de cellulose présentant un degré de substitution DS inférieur à 1, avantageusement inférieur à 0,7. Ces celluloses présentent un degré de cristallisation faible voir nul, ce qui rend accessibles les groupements hydroxyles.

Le procédé de l'invention s'applique également particulièrement à la silylation de la
30 gomme guar.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, la réaction de silylation est réalisée en présence d'un agent organique de gonflement possédant un moment dipolaire élevé et avantageusement plus élevé que celui de la fonction alkoxy de l'agent de silylation de formule (I). Cet agent de gonflement améliore l'accessibilité des groupes
35 hydroxyles de l'hydrate de carbone. Cette action de gonflement est notamment utile quand l'hydrate de carbone, par exemple la cellulose à silyler n'a pas été soumis à un traitement d'activation préalable tel que activation par l'ammoniac ou substitution d'une partie des groupes hydroxyles par des radicaux organiques.

Comme agents de gonflement convenables, on peut citer la N-méthylpyrrolidone (NMP), le diméthylacétamide (DMAC), l'oxyde de la N-méthyl morpholine (NMMO).

Avantageusement, le rapport massique hydrate de carbone / agent de gonflement est compris entre 0,05 et 0,95, par exemple entre 0,05 et 0,15.

5 Toutefois, le procédé de silylation peut être réalisé avec un rapport hydrate de carbone / agent de gonflement compris entre 0,15 et 0,95. Dans ce cas, il est avantageux de mélanger une partie de l'agent de silylation avec l'hydrate de carbone à une température faible, de préférence comprise entre 20°C et 50°C pour permettre une diffusion de l'agent de silylation dans la structure de l'hydrate de carbone. Puis dans une
10 seconde étape, à élever la température dans la fourchette indiquée précédemment et ajouter le reste d'agent de silylation. La première partie d'agent de silylation ajoutée peut représenter entre 10% et 50% en poids de la masse totale d'agent de silylation à ajouter.

 Selon une autre caractéristique de l'invention, la réaction de silylation est réalisée, avantageusement, en présence d'un catalyseur, plus particulièrement d'un catalyseur de
15 silylation, c'est-à-dire un composé à caractère acide, protique, acide de Lewis ou une base forte. Comme catalyseur convenable, on peut citer, à titre d'exemple l'acide paratoluène sulfonique, le sel pyridinium de l'acide paratoluène sulfonique, l'acide trifluoroacétique, l'acide paratriluorométhylbenzène sulfonique, l'acide trifluorosulfonique, l'acide chlorhydrique, les chlorures ferreux et ferrique, les chlorures d'étain, ou la
20 pyridine.

 Le catalyseur est avantageusement utilisé avec les agents de silylation de formule (I).

 Au contraire, la réaction de silylation peut être réalisée sans catalyse avec les agents de silylation de formule (IV). Cette absence de catalyseur peut être très
25 avantageuse quand le polysaccharide silylé doit être porté à des températures élevées au cours de son utilisation ou traitement

 La quantité de ce catalyseur n'est pas critique et correspond à une quantité catalytiquement active. A titre d'exemple, la quantité de catalyseur est comprise entre 0,1 et 5 % en poids par rapport à la masse réactionnelle.

30 Dans un mode de réalisation de l'invention, la réaction de silylation est réalisée avantageusement à une température comprise entre 100°C et 150°C, de préférence entre 120°C et 150°C. Cette température est déterminée pour réaliser la réaction avec une distillation de l'alcool formé. L'agent de silylation est ajouté en une seule fois dans le milieu réactionnel.

35 Dans un autre mode de réalisation, une première partie de l'agent de silylation, représentant entre 10 et 50% en poids de la totalité de l'agent de silylation à ajouter, est mis en contact avec la cellulose à traiter à une température faible, comprise avantageusement entre 20°C et 50°C. Après un certain temps de maintien à cette

température basse pour notamment permettre la diffusion de l'agent dans la structure de la cellulose, le milieu est chauffé à une température supérieure à 60°C, avantageusement comprise entre 60 et 100°C, le reste de l'agent de silylation étant ajouté au milieu.

- 5 Le degré de substitution (DS) recherché peut être le degré maximum, c'est-à-dire 3. Toutefois, le procédé de l'invention permet d'obtenir des composés d'hydrates de carbone silylés présentant des propriétés intéressantes pour un degré de substitution inférieur ou égal à 3 et de préférence compris entre 1 et 2,5.

- 10 Le degré de substitution désiré peut être obtenu en contrôlant soit les conditions de durée, température et pression de la réaction, soit le rapport molaire agent de silylation, nombre de groupes hydroxyles de l'hydrate de carbone. Ainsi, ce rapport sera au moins égal au rapport stoechiométrique déterminé en fonction du degré de substitution désiré. De préférence ce rapport sera inférieur à 15 fois le rapport stoechiométrique, calculé par rapport aux groupes hydroxyles à silyler.

- 15 Les agents de silylation de formule (I) convenables pour l'invention sont plus particulièrement les alkoxysilanes tels que le n-butoxytriméthylsilane, tertibutoxytriméthylsilane, le sec.butoxytriméthylsilane, l'isobutoxytriméthylsilane, l'ethoxytriéthylsilane, l'octyldiméthyl-éthoxysilane, le cyclohexanoxyméthylsilane, ou des alcoxysiloxanes tels que le butoxypolydiméthylsiloxane.

- 20 Ces agents de silylation peuvent être avantageusement produits par réaction d'un alcool, tel que le n-butanol, le cyclohexanol, l'iso-butanol ou le tertibutanol sur un disiloxane comme le hexaméthylidisiloxane en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide para-toluène sulfonique.

- 25 Les agents de silylation de formule (IV) sont avantageusement obtenus par réaction d'un composé choisi dans le groupe comprenant SO_2 , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, HCNO , avec un disiloxane tel que l'hexaméthylidisiloxane. Cette possibilité de préparation de l'agent de silylation est un avantage important de l'invention dans le cas de régénération de l'hydrate de carbone après, par exemple, mise
30 en forme de l'hydrate de carbone silylé.

En effet, lors de la réaction de silylation, l'alcool correspondant au radical alkoxy est récupéré, ou les composés oxygénés correspondant au radical X de la formule (V) sont formés et extraits du milieu réactionnel. Dans ce dernier cas, ces composés oxygénés sont souvent gazeux et donc sont éliminés facilement du milieu réactionnel.

- 35 Pendant l'étape de régénération de l'hydrate de carbone, par exemple de la cellulose par hydrolyse, un dialkylsiloxane est formé. Ainsi, au cours du procédé de silylation de l'hydrate de carbone et de sa régénération, les deux matières premières de fabrication de l'agent de silylation peuvent donc être récupérées.

En conséquence, un tel procédé permet de modifier les propriétés physiques, rhéologiques et chimiques d'un hydrate de carbone pour obtenir un produit utilisable dans certains procédés par exemple les procédés de mise en forme, filage etc... Après cette mise en forme, l'hydrate de carbone peut être régénéré pour récupérer ses propriétés d'origine et reformer l'agent de silylation, ou les produits permettant de synthétiser cet agent de silylation.

L'extraction de l'hydrate de carbone silylé du milieu réactionnel peut être réalisée par plusieurs procédés dont les procédés de filtration, centrifugation, précipitation, distillation. Le composé silylé extrait est avantageusement lavé par l'eau et des solvants tels que l'acétone, puis séché.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les fonctions acides du catalyseur présent dans le milieu réactionnel sont neutralisées préalablement ou simultanément à l'extraction du polysaccharide silylé. Cette neutralisation peut être réalisée par addition d'une base diluée.

Le degré de silylation des composés obtenus est déterminé par mesure de l'augmentation de poids de l'hydrate de carbone. Cette mesure peut être corroborée par analyse RMN ou dosage quantitatif des motifs alkylsilyles présents dans l'hydrate de carbone par chromatographie en phase gazeuse.

Le procédé de l'invention permet de préparer de manière économique à partir d'hydrates de carbone, qui sont des matières premières renouvelables, des dérivés silylés présentant des propriétés particulières utilisables pour la fabrication de nouveaux produits ou tels quels dans différentes applications comme la fabrication de films, fils, fibres, pièces moulées, ou comme produits intermédiaires de synthèse pour la fabrication d'autres dérivés chimiques d'hydrates de carbone comme les sulfates ou phosphates d'hydrates de carbone.

Ces celluloses silylées peuvent également être utilisées directement comme additif épaississant, ou modificateur de propriétés de surface dans le domaine des compositions cosmétiques, des compositions pour produits pétroliers, ou comme charge de renfort, par exemple dans des compositions à matrice polymérique.

Une autre application importante de cette cellulose silylée est la fabrication de fils, fibres en cellulose régénérée par filage en fondue, à sec ou en humide de ladite cellulose silylée fondue ou en solution.

Enfin, on peut également citer comme utilisation possible de la cellulose silylée, la fabrication de microbilles cellulosiques pour des applications en chromatographie ou dans le domaine médical, ou la fabrication d'isolant électrique.

D'autres avantages et détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu de la description détaillée d'exemples de synthèse d'hydrates de carbone silylés donnés uniquement à titre indicatif.

5 Exemple 1

De la cellulose (0,5 g) préalablement séchée, de degré de polymérisation 490 est introduite dans 10 ml de N-méthylpyrrolidone (NMP) anhydre avec 10 mg d'acide para-toluènesulfonique et 15 ml de n-butoxytriméthylsilane (74,3 mmol).

Après purge du réacteur par de l'azote, le milieu est chauffé à 132°C, et on additionne goutte à goutte 10 ml de n-butoxytriméthylsilane. Pendant cette addition, on récupère les vapeurs qui distillent.

Au bout de 2 heures de réaction, on laisse refroidir le milieu réactionnel.

La cellulose silylée est récupérée par filtration puis lavée avec de l'acétone sec et avec un mélange 50 / 50 en volume eau / acétone.

15 Le produit est ensuite séché pendant 16 heures à 105°C sous pression réduite.

On récupère 0,77 g de produit, soit une augmentation de masse de 54 %, ce qui correspond à un degré de substitution DS de 1,2.

Le distillat récupéré du réacteur contient du n-butanol, du n-butoxytriméthylsilane et de l'hexaméthylidisiloxane.

20

Exemple 2

L'exemple 1 est répété mais en utilisant comme agent de silylation de l'isobutoxytriméthylsilane à la place du n-butoxytriméthylsilane. La réaction est conduite à une température de 122°C au lieu de 132°C.

25 Le produit obtenu présente une augmentation de poids de 71 % ce qui correspond à un degré de substitution (DS) de 1,6.

Exemple 3

30 L'exemple 2 est reproduit mais en utilisant comme agent de silylation le sec-butoxytriméthylsilane.

Le dérivé de cellulose obtenu présente une augmentation de poids de 119 % correspondant à un DS de 2,65.

Exemple 4

35 L'exemple 2 est reproduit avec 1 g de cellulose et comme agent de silylation du tert-butoxytriméthylsilane.

Le produit obtenu présente une augmentation de poids de 126 % correspondant à un DS de 2,8.

Exemple 5

Dans un réacteur, on ajoute 10 ml de diméthylacétamide sec et 0,5 g de cellulose de degré de polymérisation égal à 1100, activée par explosion à l'ammoniac selon le procédé décrit dans la demande de brevet WO 96/01274. Cette cellulose contient 12 % en poids d'ammoniac.

Le réacteur est mis sous courant d'azote pour éliminer au maximum l'ammoniac contenu dans la cellulose.

Après 3 heures de balayage par l'azote, on introduit 10 mg d'acide para-toluène sulfonique et 15 ml (78 mmol) de tert-butoxytriméthylsilane. Le milieu est chauffé à reflux à 110°C pendant 2 heures. 10 ml (52 mmol) de tert-butoxytriméthylsilane sont alors ajoutés dans le milieu réactionnel. Les vapeurs distillant à travers la colonne à distiller installée sur le réacteur sont récupérées.

Après 6 heures de réaction, on laisse refroidir le milieu réactionnel.

Celui-ci est ensuite filtré, le filtrat étant lavé par de l'acétone sec puis par un mélange eau / acétone 50 / 50 (en volume). Après séchage, le produit récupéré présente une augmentation de poids de 96 % correspondant à un DS de 2,15.

Exemple 6

L'exemple 5 est reproduit mais en remplaçant le diméthylacétamide par la N-méthylpyrrolidone (NMP).

Après séchage le produit obtenu présente une augmentation de poids de 115 % correspondant à un DS de 2,53.

Exemple 7

Cet essai concerne la silylation d'un ester de cellulose.

On ajoute dans un réacteur 0,5 g de carbamate de cellulose présentant un degré de polymérisation de 350 environ et un DS en carbamate égal à 0,17 avec 10 ml de NMP, 10 mg d'acide paratoluène sulfonique et 15 ml de n-butoxytriméthylsilane (74,5 mmoles).

Le mélange réactionnel est chauffé à 135°C et laissé à reflux pendant 2 heures. Au cours de ce chauffage, on ajoute goutte à goutte, 10 ml de n-butoxytriméthylsilane. On récupère les vapeurs qui distillent.

La cellulose silylée est récupérée du milieu réactionnel par dilution de celui-ci avec 150 ml d'acétone et précipitation par addition de 50 ml d'eau. Le précipité est filtré et lavé par de l'eau puis par de l'éthanol.

La cellulose silylée est séchée pendant 48 heures à 105°C sous pression réduite. 0,92 g d'une poudre légèrement jaune est obtenue.

Le degré de substitution (DS) calculé par détermination de la prise de poids est égal à 1,8. Cette valeur est corroborée par l'analyse quantitative des motifs triméthylsilyles par réaction avec le tétraéthoxysilane puis dosage des produits éthoxylés de décomposition par chromatographie en phase gazeuse.

- 5 Des essais identiques mais avec des durées de réaction de 4 heures et 1 heure conduisent respectivement à des celluloses silylées de DS respectivement égal à 2,2 et 0,85.

Exemple 8

- 10 L'exemple 7 est reproduit mais en utilisant comme matière première une cellulose cyanéthylée de degré de polymérisation de 350 environ et un degré de substitution de 0,2.

Les durées de réaction sont de 3 heures, 2 heures et 1 heure. La cellulose silylée obtenue présente respectivement un degré de substitution de 2,1 ; 1,55 et 0,6.

15

Exemple 9

- L'exemple 7 est reproduit mais en utilisant comme matière cellulosique, une cellulose activée par explosion à l'ammoniac selon le procédé de la demande de brevet 96/01274. Toutefois, l'ammoniac contient du carbonate d'éthylène dissous. La cellulose
20 activée contient, après explosion et séchage à 140°C, du carbonate d'éthylène.

0,65 g de cette cellulose contenant du carbonate d'éthylène, et présentant un degré de polymérisation de 570 environ ont été mis en oeuvre.

La réaction de silylation a été réalisée selon les conditions opératoires décrites à l'exemple 7.

- 25 On obtient 0,83 g de poudre légèrement jaune.

Le dosage des motifs triméthylsilyles montre que le degré de substitution est de 2,5.

Exemple 10

- 30 Dans un réacteur on ajoute 3,08 g de glucose à 96 % de pureté molaire avec 50 mg d'acide paratoluène sulfonique et 100 ml de n-butoxytriméthylsilane.

Le milieu réactionnel est chauffé à 121°C pendant 6 heures. Au cours du chauffage, 30 ml de n-butoxytriméthylsilane sont ajoutés lentement. On récupère également les vapeurs qui distillent.

- 35 Après avoir laissé refroidir le milieu réactionnel, celui-ci est distillé sous vide à 105°C.

On récupère à 120 - 130°C 3,2 g d'un distillat très visqueux.

Les analyses RMN montrent que ce produit est un glucose silylé en position 2, 3, 4, 5 et/ou 6 avec un degré de substitution moyen de 4,2. La silylation effective du glucose est également confirmée par le point d'ébullition du produit obtenu et l'analyse RMN qui sont conformes aux données cités dans la littérature (Makromol. Chem. 1986, 21, 59 et 5 Tetrahedron, 1973, 29, 833).

Exemple 11

Dans un réacteur, on ajoute 0,5 g de gomme guar séchée 16 heures à 105°C sous pression réduite, 10 ml de NMP, 10 mg d'acide paratoluènesulfonique et 15 ml de n-
10 butoxytriméthylsilane.

Le milieu réactionnel est chauffé à 121°C à reflux pendant 2 heures. Au cours du chauffage, 10 ml de n-butoxytriméthylsilane sont lentement ajoutés et on recueille 8,87 g de distillat.

Après refroidissement du milieu réactionnel, la gomme guar silylée est récupérée
15 par filtration puis séchée après lavage avec l'acétone.

On obtient 0,67 g d'une pastille sèche. La prise de poids correspond à un degré de substitution de 0,8. Ce degré de substitution est corroboré par l'analyse quantitative des motifs triméthylsilylés.

Cet essai est répété en utilisant le diméthylacétamide en remplacement de la NMP.
20 Le degré de substitution de la gomme guar silylée obtenu est de 0,6.

Exemple 12

Dans un ballon de 2 l on introduit sous atmosphère d'azote séchée :

25 *36,06 g de cellulose non traitée de degré de polymérisation de 570 environ.

*700 ml de N-méthylpyrrolidone anhydre

*1,44 g d'acide paratoluène sulfonique hydratée (APTS) (soit 4 % en poids du poids de cellulose)

*1 l de n-butoxytriméthylsilane pur à 99,4 % massique (soit 773,2 g ou 5,3 moles)
30

Le mélange réactionnel est porté à 135°C et laissé 7h15 à reflux. Pendant le chauffage du mélange, on ajoute en 5h45 626 g de n-butoxytriméthylsilane (soit 4,3 moles). On suit la réaction par dosage par CPG du n-butanol dans le distillat. On distille ensuite le milieu réactionnel à 135°C sous pression atmosphérique puis sous
35 pression réduite.

Après avoir laissé refroidir le mélange réactionnel, on obtient une masse de couleur brune. On isole la cellulose silylée du solvant et du catalyseur par dilution dans de

l'acétone et précipitation par ajout d'eau comportant une faible quantité de soude pour neutraliser l'APTS (catalyseur). Le précipité est filtré par essorage puis lavé par de l'eau et de l'éthanol à 95%. On sèche la cellulose silylée à 50°C pendant 24 heures sous pression réduite.

5

Après broyage, on obtient 45 g d'une poudre légèrement jaune. L'analyse quantitative des motifs triméthylsilyles, par réaction de la cellulose silylée avec le tétraéthoxysilane puis dosage du produit de réaction : l'éthoxy triméthylsilane par chromatographie en phase gazeuse, conduit à un degré de substitution de 1,8.

10

Exemple 13

A) Préparation d'un alcoxysiloxane

15

Dans un réacteur de 25 ml agité, on introduit :

*12,86 g d'huile polydiméthylsiloxane de degré de polymérisation variant de 1 à 8

*7,85 g de 2-butanol

*10 mg APTS, H₂O

20

Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 heures. le 2-butanol qui n'a pas réagi est distillé.

B) Silylation de la cellulose

25

Dans le même appareillage que précédemment, on introduit :

*10 ml de NMP anhydre

*0,50 g de cellulose (cellulose non traitée de DP 490 séchée préalablement)

30

Le milieu réactionnel est porté à 100°C puis maintenu sous agitation pendant 3 heures pour bien solvater la cellulose. Après chauffage à 125°C, 10,3 g de l'alcoxysiloxane préparé dans l'étape A sont ajoutés pendant 2 heures.

35

Après avoir laissé refroidir le mélange réactionnel, on obtient un milieu très hétérogène et on isole la cellulose fonctionnalisée du solvant et du catalyseur par dilution dans 150 ml d'acétone et précipitation par ajout de 50 ml d'eau. Le précipité est filtré et lavé avec de l'acétone. On sèche la cellulose silylée à 105°C pendant 16 heures sous pression réduite.

Le gain de poids est de 11,8%. Le dosage des motifs triméthylsiloxyle et diméthylsiloxyle par réaction avec du tétraéthoxysilane puis chromatographie montre que 0,8% de motifs triméthylsiloxyle et 10,8% de motifs diméthylsiloxane ont été greffés.

5 Exemple 14

A) Synthèse de l'éthoxy diméthyl-octylsilane

Dans un ballon on introduit :

10 27,14 g d'éthanol absolu soit 0,59 mole

15,01 g de triéthylamine soit 0,15 mole

Une quantité de 29,2 g de chlorodiméthyl-octylsilane soit 0,14 mole est introduite progressivement dans le milieu réactionnel en 2h30. Pour éviter la prise en masse due à la formation de cristaux de chlorure d'ammonium, 75,4 g d'éthanol absolu sont ajoutés.

15 Le milieu réactionnel est ensuite porté à 120°C pendant 1 heure. Après retour à l'ambiante, le milieu réactionnel est concentré par évaporation puis filtré. 23,74 g de produit siloxane, soit un rendement de 83% en produit pur à plus de 95% molaire. Le produit est caractérisé par RMN et CPG.

20 B) Silylation de la cellulose

Dans un ballon on introduit sous atmosphère d'azote séchée :

*0,5 g de cellulose de degré de polymérisation de 490 environ.

25 *10 ml de N-méthylpyrrolidone anhydre (NMP)

*10 mg d'acide paratoluène sulfonique hydratée (soit 2% en poids du poids total)

*15 ml de siloxane préparée ci-dessus, soit 5,5 équivalents de silane par fonction alcool

30 Le mélange réactionnel est porté à 123°C et laissé 2 h 50 à cette température sous une pression réduite.

Après avoir laissé refroidir le mélange réactionnel, le milieu réactionnel est de couleur brune et peu visqueux. La cellulose silylée est séparée du solvant et du catalyseur par dilution dans 150 ml d'acétone et précipitation par ajout de 50 ml d'eau. Le précipité est filtré et lavé par 50 ml d'acétone. La cellulose silylée est séchée à 105°C pendant 16 heures sous pression réduite.

On obtient 0,8 g soit une prise de poids correspondant à un degré de substitution de 0,8.

Exemple 15

5

Dans un ballon, on introduit sous atmosphère d'azote séchée :

*0,5 g de cellulose de degré de polymérisation de 510 environ.

*10 ml de N-méthylpyrrolidone

10

*10 mg d'acide paratoluène sulfonique hydraté (soit 2% en poids du poids total)

*15 ml d'éthoxytriéthylsilane pur à 97% massique (soit 11,7 g) commercialisé par la société Fluorochem.

15

Le mélange réactionnel est porté à 140°C et laissé 2 h à reflux sous pression réduite. Pendant le chauffage du mélange, 10 ml d'éthoxytriéthylsilane sont ajoutés progressivement en 2 heures avec distillation de l'alcool formé. La température finale du mélange réactionnel est de 141°C.

20

Après avoir laissé refroidir le mélange réactionnel, on obtient un gel présentant une suspension jaune. La cellulose silylée est séparée du solvant et du catalyseur par dilution dans 100 ml d'acétone et précipitation par ajout de 50 ml d'eau. Le précipité est filtré et lavé par de l'eau puis par de l'éthanol à 95%. On laisse sécher la cellulose silylée à 105°C pendant 48 heures sous pression réduite.

25

On obtient 0,7 g d'une poudre blanche. La prise de poids correspond à un degré de substitution de 0,7.

Exemple 16 :

30

35 g de pâte de cellulose de DP égal à 510 sont traités par de l'ammoniac liquide sous pression avec un rapport massique ammoniac/pâte de 2/1. Le mélange est soumis à une détente brutale provoquant l'explosion de la pâte de cellulose.

La teneur en eau de la pâte explosée est inférieure à 3% et celle en ammoniac inférieure à 5 %.

35

La pâte explosée est mélangée avec 140g de N-méthyl pyrrolidone dans un malaxeur chauffé à 40°C.

44g de N,O-bis-triméthylsilylcarbamide (BSC) sont ajoutés à ce mélange maintenu sous agitation. Après maintien à 40°C pendant une heure, une nouvelle addition de 44g de BSC dans le milieu réactionnel est réalisée.

Le mélange toujours maintenu sous agitation est chauffé à 85°C, puis après augmentation progressive de la température jusqu'à 100°C, pendant environ une heure. 70g d'une huile paraffinique de point d'ébullition supérieur à 110°C sont ajoutés dans le milieu réactionnel.

- 5 La réaction est poursuivie pendant trois heures avec maintien de la température à environ 100°C.

Le mélange réactionnel est centrifugé pour séparer les deux phases. La phase paraffinique contient la cellulose silylée. Cette cellulose est récupérée par distillation de l'huile paraffinique.

- 10 La cellulose silylée ainsi obtenue est totalement soluble dans des solvants tels que le tétrahydrofuranne. Le degré de substitution de la cellulose (DS) est égal à 2,7.

Le spectre DSC de la cellulose silylée obtenue se caractérise par un pic correspond à la fusion de la cellulose à une température comprise entre 260 et 265°C, et par une température de transition vitreuse égale à 110°C.

- 15 Cette cellulose silylée thermoplastique peut donc être mis en forme par fusion.

Exemple 17

- 20 4g de pâte de cellulose explosée avec de l'ammoniac liquide selon le procédé décrit à l'exemple 16, sont ajoutés dans 100 ml de NMP, avec 20 g de BSC. Après chauffage à 110°C pendant 8 heures on obtient une cellulose silylée présentant un degré de substitution de 2,9.

Exemple 18

25

Dans un réacteur de 25 ml muni d'un agitateur, et sous balayage d'azote on charge : 2,53 g de N,O-Bis-(triméthylsilyl)carbamate, 1 g d'une cellulose

DP = 570 préalablement activée dans le carbonate d'éthylène par explosion à l'ammoniac et, 10 ml de N-méthylpyrrolidone-2..

- 30 Le mélange est chauffé 5 heures à 115°C sous agitation.

Après refroidissement, la masse réactionnelle est coulée dans l'éthanol ; le produit obtenu est filtré et lavé à l'éthanol.

- 35 On obtient après 16 heures de séchage à 105°C sous 50-100 Torr 1,8 g de cellulose silylée d'un degré de substitution (DS) égal à 2,6. Ce DS est établie par dosage CPG de l'éthoxytriméthylsilane formé par éthoxylation par le silicate d'éthyle de la cellulose silylée.

Exemple 19

Dans un réacteur de 25 ml muni d'un agitateur, et sous balayage d'azote on charge : 3,8 g de N,O-Bis-(triméthylsilyl)carbamate, 500 mg d'une cellulose DP = 570
5 préalablement activée dans le carbonate d'éthylène par explosion à l'ammoniac et, 10 ml de diméthylacétamide.

Le mélange est chauffé 8 heures vers 120°C sous agitation.

Après refroidissement, la masse réactionnelle est coulée dans le méthanol ; le produit obtenu est filtré et lavé au méthanol. On obtient après 16 heures de séchage à
10 105°C sous 50-100 Torr 0,92 g de cellulose silylée d'un DS = 2,9.

15

20

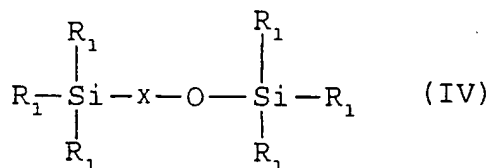
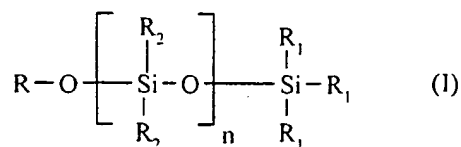
25

30

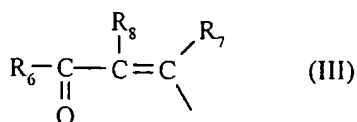
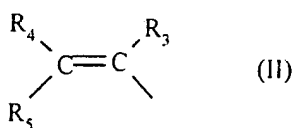
35

REVENDECATIONS

- 1.- Procédé de silylation d'hydrates de carbone, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir sur ledit composé un agent de silylation répondant à l'une des formules
- 5 générales suivantes :



- 10 dans lesquelles :
- n est compris entre 0 et 20 (bornes incluses)
- R₁ qui peuvent être identiques ou différents représentent des radicaux alkyles ramifiés ou non comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou aromatiques
- R₂ qui peuvent être identiques ou différents représentent des radicaux alkyles ramifiés ou non comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou aromatiques
- 15 R représente un radical alkyle, aralkyle, aryle, alkylaryle, des radicaux de formule générale suivante :

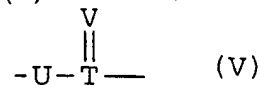


20

dans lesquelles :

- R₃, R₄, R₅, R₇ et R₈ qui peuvent être identiques ou différents représentent l'atome hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone
- 25 R₆ représente un groupe alkoxy ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

X représente un radical de formule(V) suivante :



Dans laquelle :

- 5
 - U représente un atome de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre,
 - T représente un atome de carbone, d'azote, de soufre ou de phosphore,
 - V représente un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et
 - T est différent de U et de V.

- 10
 - 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrate de carbone est un saccharide, polysaccharide ou des dérivés de polysaccharide.

 - 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polysaccharide est choisi dans le groupe comprenant le saccharose, l'amidon, la cellulose, la gomme
- 15
 - guar.
 - 4.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les dérivés de polysaccharide comprennent une partie de leurs groupes hydroxyles substituée par des groupements organiques.

- 20
 - 5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les polysaccharides sont traités préalablement pour améliorer leur réactivité.

 - 6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le traitement préalable consiste en une activation par de l'ammoniac sous pression et par une détente ou une
- 25
 - explosion du milieu, en présence ou non d'un agent d'intercalation.

 - 7.- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polysaccharide est une cellulose de degré de polymérisation compris entre 100 et 5000.

- 30
 - 8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'un agent de gonflement du polysaccharide est mélangé avec ledit hydrate de carbone.

 - 9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport massique hydrate de carbone / agent de gonflement est compris entre 0,05 et 0,95.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, l'agent de silylation correspond à la formule générale (IV), et le rapport massique hydrate de carbone / agent de gonflement est compris entre 0,15 et 0,95.

5 11. - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, l'agent de silylation correspond à la formule générale (I), et le rapport massique hydrate de carbone / agent de gonflement est compris entre 0,05 et 0,15.

10 12. - Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que l'agent de gonflement est choisi dans le groupe comprenant la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide, l'oxyde de la N-méthyl morpholine.

15 13. - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction de silylation est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur de silylation choisi dans le groupe comprenant les catalyseurs acides, protiques, les acides de Lewis, les bases fortes.

20 14. - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe comprenant l'acide paratoluène sulfonique, le sel pyridinium de l'acide paratoluène sulfonique, l'acide trifluoroacétique, l'acide paratriméthylbenzène sulfonique, l'acide trifluorosulfonique, l'acide chlorhydrique, le chlorure ferrique, les chlorures d'étain ou la pyridine.

25 15. - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'agent de silylation et le nombre de groupes hydroxyles à substituer de l'hydrate de carbone est inférieur à 15 fois ledit rapport.

30 16. - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de silylation de formule générale (I) est choisi dans le groupe comprenant les alkoxysilanes tels que le n-butoxytriméthylsilane, tertibutoxytriméthylsilane, le sec.butoxytriméthylsilane, l'isobutoxytriméthylsilane, l'éthoxytriéthylsilane, le cyclohexanoxytriméthylsilane, l'octyldiméthyléthoxysilane, ou des alcoxysiloxanes tels que le butoxypolydiméthylsiloxane.

35 17. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que les agents de silylation de formule générale (IV) sont obtenus par réaction d'un alkylédisiloxane avec un composé choisi dans le groupe comprenant SO_2 , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, HCNO .

18. - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une partie de l'agent de silylation est ajouté au milieu réactionnel à une température comprise entre 20°C et 50°C, l'autre partie de l'agent de silylation étant ajouté au milieu réactionnel après chauffage de celui-ci à une température supérieure à 60°C.

5

19.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrate de carbone silylé est séparé du milieu réactionnel par précipitation, centrifugation, distillation, filtration.

10

20.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, après l'étape de silylation, le catalyseur de silylation acide présent dans le milieu réactionnel est neutralisé par une base.

15

21.- Utilisation de l'hydrate de carbone silylé selon l'une des revendications précédentes comme réactif pour la synthèse de dérivés d'hydrate de carbone.

20

22.- Utilisation de l'hydrate de carbone silylé selon l'une des revendications 1 à 20 comme additif épaississant, ou modificateur de propriétés de surface dans le domaine des compositions cosmétiques, des compositions pour produits pétroliers.

25

23. Utilisation de cellulose silylée obtenue selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 20 comme précurseur de cellulose pour la fabrication de films, fils, fibres en cellulose régénérée.

24. Utilisation de cellulose silylée obtenue selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 20 pour la fabrication de microbilles cellulosiques pour des applications en chromatographie ou dans le domaine médical, ou pour la fabrication d'isolant électrique.

30

25. Utilisation de cellulose silylée obtenue selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 20 comme pour la fabrication d'articles moulés ou extrudés ou comme charges de renfort .

35

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08B37/00 C08B15/05 C08B31/00 C08B37/14 C07F7/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	U. SCHULDT ET AL.: "Vergleichende Untersuchungen zur Silylierung von Cellulose mit mono- und multifunktionellen Organosilanen" DAS PAPIER, vol. 48, no. 1, 1994, pages 3-17, XP000418284 DE see abstract see table 1 see page 5, left-hand column, line 45 - right-hand column, line 53	1-3, 7-9, 12, 13, 16, 19
Y	---	21-25
Y	DE 43 09 297 A (RHÔNE-POULENC RHODIA AG) 29 September 1994 see claims 12-14 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">---</div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-/--</div>	21, 23
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10 February 1999</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25/02/1999</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Mazet, J-F</div>

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 059 686 A (SAU) 22 October 1991 see abstract see column 1, line 45 - line 50	22
Y	GB 2 070 598 A (CHEMIEFASER LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 9 September 1981 see abstract	23
Y	FR 1 015 600 A (DOW CORNING CORPORATION) 28 October 1952 see page 2, left-hand column, line 11 - line 19	24,25
Y	GB 1 186 618 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2 April 1970 see page 3, line 19 - line 27	24
A	L. BIRKOFER ET AL.: "Siliciumorganische Verbindungen: LXI .N-Trimethylsilyl-Carbamidsäure-Trimethyls ilylester; Ein neues Silylierungsmittel." JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 99, 1975, pages C1-C4, XP002092915 see page C1, line 1 - page C2, line 20	1,17
A	AT 393 509 B (GREBER GERD DR) 11 November 1991	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4309297	A	29-09-1994	AT 143976 T	15-10-1996
			BR 9401254 A	27-12-1994
			CA 2119586 A,C	24-09-1994
			CN 1101917 A	26-04-1995
			DE 59400793 D	14-11-1996
			EP 0621286 A	26-10-1994
			ES 2093464 T	16-12-1996
			FI 941142 A	24-09-1994
			JP 2622666 B	18-06-1997
			JP 6340687 A	13-12-1994
			KR 127260 B	29-12-1997
			RU 2067587 C	10-10-1996
			US 5410037 A	25-04-1995

US 5059686	A	22-10-1991	NONE	

GB 2070598	A	09-09-1981	US 4266049 A	05-05-1981
			AR 226202 A	15-06-1982
			AT 8261 T	15-07-1984
			AU 538543 B	16-08-1984
			AU 6733581 A	27-08-1981
			BG 35330 A	15-03-1984
			CA 1147322 A	31-05-1983
			CS 225827 B	13-02-1984
			DD 156533 A	01-09-1982
			DK 73381 A	02-10-1981
			EP 0034924 A	02-09-1981
			FI 810505 A	21-08-1981
			GR 72415 A	03-11-1983
			IE 50929 B	20-08-1986
			JP 1603257 C	29-03-1991
			JP 2026634 B	12-06-1990
			JP 56131590 A	15-10-1981
			PT 72532 B	10-02-1982
			SU 1069627 A	23-01-1984
			ZA 8101158 A	27-10-1982

FR 1015600	A	28-10-1952	NONE	

GB 1186618	A	02-04-1970	DE 1668129 A	22-07-1971

AT 393509	B	11-11-1991	AT 15690 A	15-04-1991

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08B37/00 C08B15/05 C08B31/00 C08B37/14 C07F7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	U. SCHULDT ET AL.: "Vergleichende Untersuchungen zur Silylierung von Cellulose mit mono- und multifunktionellen Organosilanen" DAS PAPIER, vol. 48, no. 1, 1994, pages 3-17, XP000418284 DE voir abrégé voir tableau 1 voir page 5, colonne de gauche, ligne 45 - colonne de droite, ligne 53	1-3, 7-9, 12, 13, 16, 19
Y	---	21-25
Y	DE 43 09 297 A (RHÔNE-POULENC RHODIA AG) 29 septembre 1994 voir revendications 12-14 ---	21, 23
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 059 686 A (SAU) 22 octobre 1991 voir abrégé voir colonne 1, ligne 45 - ligne 50 ---	22
Y	GB 2 070 598 A (CHEMIEFASER LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 9 septembre 1981 voir abrégé ---	23
Y	FR 1 015 600 A (DOW CORNING CORPORATION) 28 octobre 1952 voir page 2, colonne de gauche, ligne 11 - ligne 19 ---	24,25
Y	GB 1 186 618 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2 avril 1970 voir page 3, ligne 19 - ligne 27 ---	24
A	L. BIRKOFER ET AL.: "Siliciumorganische Verbindungen: LXI .N-Trimethylsilyl-Carbamidsäure-Trimethyls ilylester; Ein neues Silylierungsmittel." JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 99, 1975, pages C1-C4, XP002092915 voir page C1, ligne 1 - page C2, ligne 20 ---	1,17
A	AT 393 509 B (GREBER GERD DR) 11 novembre 1991 -----	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4309297 A	29-09-1994	AT 143976 T BR 9401254 A CA 2119586 A,C CN 1101917 A DE 59400793 D EP 0621286 A ES 2093464 T FI 941142 A JP 2622666 B JP 6340687 A KR 127260 B RU 2067587 C US 5410037 A	15-10-1996 27-12-1994 24-09-1994 26-04-1995 14-11-1996 26-10-1994 16-12-1996 24-09-1994 18-06-1997 13-12-1994 29-12-1997 10-10-1996 25-04-1995
US 5059686 A	22-10-1991	AUCUN	
GB 2070598 A	09-09-1981	US 4266049 A AR 226202 A AT 8261 T AU 538543 B AU 6733581 A BG 35330 A CA 1147322 A CS 225827 B DD 156533 A DK 73381 A EP 0034924 A FI 810505 A GR 72415 A IE 50929 B JP 1603257 C JP 2026634 B JP 56131590 A PT 72532 B SU 1069627 A ZA 8101158 A	05-05-1981 15-06-1982 15-07-1984 16-08-1984 27-08-1981 15-03-1984 31-05-1983 13-02-1984 01-09-1982 02-10-1981 02-09-1981 21-08-1981 03-11-1983 20-08-1986 29-03-1991 12-06-1990 15-10-1981 10-02-1982 23-01-1984 27-10-1982
FR 1015600 A	28-10-1952	AUCUN	
GB 1186618 A	02-04-1970	DE 1668129 A	22-07-1971
AT 393509 B	11-11-1991	AT 15690 A	15-04-1991